

PAT-NO: JP02003257077A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003257077 A  
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM  
PUBN-DATE: September 12, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TASHIRO, HIROKO	N/A
KAGEYAMA, YOSHIYUKI	N/A
HARIGAI, MASATO	N/A
SUZUKI, EIKO	N/A
YUZURIHARA, HAJIME	N/A
MIURA, YUJI	N/A
MIZUTANI, MIKI	N/A
ITO, KAZUNORI	N/A
ONAKI, NOBUAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002059280

APPL-DATE: March 5, 2002

INT-CL (IPC): G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium capable of dealing with a high linear speed and a high density and having excellent repeating and preservable characteristics.

SOLUTION: For a recording layer 3, a phase-changing material is used in which in the X-ray diffraction of a crystallized phase-changing material, its diffraction spectrum appears in the positions of  $2.14 \pm 0.03$  and  $2.21 \pm 0.03$  of a grid interval (d) (unit  $\text{\AA}$ ), and its

diffraction

spectrum appears in the position of at least one or more of  
 $3.09 \pm 0.03$ ,  
 $1.75 \pm 0.03$ ,  $1.54 \pm 0.03$ , and  $1.37 \pm 0.03$ .

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-883875

DERWENT-WEEK: 200382

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium for recording  
information has recording layer comprising phase transition  
material whose crystal structure exhibits specific  
diffraction spectrum

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 2002JP-0059280 (March 5, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 2003257077 A</u>	September 12, 2003	N/A
014 G11B 007/24		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2003257077A	N/A	2002JP-0059280
March 5, 2002		

INT-CL (IPC): G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003257077A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The recording medium having recording layer (3) on substrate records information by crystalline amorphous phase transition. Layer (3) comprises phase transition material whose crystal structure is analyzed by X-ray diffraction. The diffraction spectrum appears in a position corresponding to lattice spacing of 2.14 plus or minus 0.03 Angstrom , 2.21 plus or minus 0.03 Angstrom and 3.09 plus or minus 0.03 Angstrom , 1.75 plus or minus 0.03

Angstrom , 1.54 plus or minus 0.03 Angstrom and/or 1.37 plus or minus 0.03 Angstrom .

USE - Recording information.

ADVANTAGE - The optical recording medium is excellent in repeated recordability and is suitable for high speed recording within the range of 3.5-17.5 m/second. The optical recording medium has favorable preservation reliability, reproducibility and light stability.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a section of structure of recording medium.

Substrate 1

Protective layers 2,4

Recording layer 3

Reflective heat radiation layer 5

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/14

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM RECORD INFORMATION RECORD LAYER COMPRISE

PHASE TRANSITION MATERIAL CRYSTAL STRUCTURE EXHIBIT  
SPECIFIC  
DIFFRACTED SPECTRUM

DERWENT-CLASS: L03 T03

CPI-CODES: L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B1; T03-B01B5G;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-251661

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-705402

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-257077

(P2003-257077A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

(51) Int.Cl.

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 2 2

5 1 1

F I

G 1 1 B 7/24

テマコード (参考)

5 2 2 A 5 D 0 2 9

5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-59280(P2002-59280)

(22) 出願日 平成14年3月5日 (2002.3.5)

(71) 出願人 000008747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 田代 浩子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 影山 喜之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

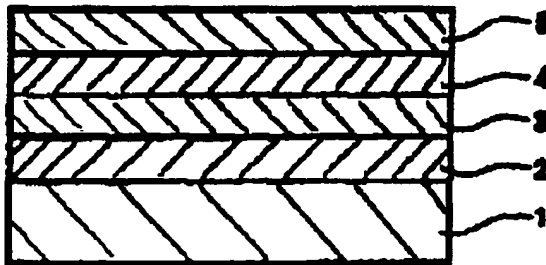
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高線速高密度化に対応でき、繰返し特性と保存特性に優れた光記録媒体を提供する。

【解決手段】 結晶化した相変化材料のX線回折において、格子間隔d (単位Å) の $2.14 \pm 0.03$ および $2.21 \pm 0.03$ の位置にその回折スペクトルが現れ、格子間隔d (単位Å) の $3.09 \pm 0.03$ 、 $1.75 \pm 0.03$ 、 $1.54 \pm 0.03$ 、 $1.37 \pm 0.03$ の少なくとも1つ以上のいずれかの位置にその回折スペクトルが現れる相変化材料を記録層3に用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶と非晶質の相変化により情報を記録することができる記録層を基板上に設けた光記録媒体において、該記録層を構成する相変化材料の結晶構造がX線回折において、格子間隔 $d$  (単位Å) の $2.14 \pm 0.03$ および $2.21 \pm 0.03$ の位置にその回折スペクトルが現れ、格子間隔 $d$  (単位Å) の $3.09 \pm 0.03$ 、 $1.75 \pm 0.03$ 、 $1.54 \pm 0.03$ 、 $1.37 \pm 0.03$ の少なくとも1つ以上のいずれかの位置にその回折スペクトルが現れることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 該記録層を構成する記録材料がSbとTeを主成分とし、Sb/(Sb+Te)比が0.72以上0.81未満であり、添加元素として少なくとも一種の元素を添加した構成元素からなる記録層であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 添加元素が少なくともGeを含むことを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 添加元素が少なくともAgを含むことを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

【請求項5】 添加元素が少なくともGa、In、Al、Si、Dy、Mg、Caの中から選択された1種以上からなることを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

【請求項6】 添加される元素の量は、全ての添加元素を合わせて10at%以下の記録層であることを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

【請求項7】 相変化材料を熱分析により結晶化温度を測定したときに、結晶化を示す発熱反応のピークが1つのみ現れることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項8】 相変化材料の昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ での結晶化温度が $170^\circ\text{C}$ 以上 $210^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項9】 相変化材料の結晶化の活性化エネルギーが $2.5\text{eV}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項10】 相変化材料の融点が $535^\circ\text{C}$ 以上 $560^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関し、さらに詳しくは、光ビームを照射して相変化材料からなる記録層に光学的な変化を生じさせることにより、情報の記録と再生を行う書換え可能な光記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】レーザビーム照射による情報の記録、再生及び消去可能な光記録媒体の一つとして、結晶-非結

晶相間、又は、結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化光ディスクが知られている。このディスクは、単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であるため、コンピュータ関連や映像、音響に関する記録媒体として応用されている。

【0003】この種の光記録媒体の材料としては、GeTe、GeTeSe、GeTeS、GeSeS、GeSeSb、GeAsSe、InTe、SeTe、SeAs、GeTe(Sn、Au、Pd)、GeTeSeSb、GeTeSb、AgInSbTe等がある。特に、AgInSbTeは、高感度であり、アモルファスマーク部分の輪郭が明確であるという特徴を有し、マークエッジ記録用の記録層として開発されている(特開平3-231889号公報、特開平4-191089号公報、特開平4-232779号公報、特開平4-267192号公報、特開平5-345478号公報、特開平6-166266号公報等参照)。

【0004】また、SbTeを主成分とし、これにAg、In、Ga、Si等を添加した記録材料で単一な $\gamma$ 相を有するものが知られている(特開平1-303643号公報)。

【0005】また、IをI族元素、IIIをIII族元素、VをV族元素、VIをVI族元素として、 $I \cdot (III_{1-\gamma} V_\gamma) \cdot VI_2$ 型の一般組成式で表される記録層が知られている(特開平3-231889号公報)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような記録層では、繰返し記録特性に問題があった。

【0007】また、特開平4-191089号公報に開示された光記録媒体に使用されている記録層による場合、消去比の向上と高速記録とは達成されるものの、繰返し記録特性に課題があった。

【0008】さらに、特開平4-232779号公報に開示された光記録媒体に使用されている記録層のみの未記録部分(結晶化部分)の構造は、安定相(AgSbTe<sub>2</sub>)とこの安定相の周囲に存在するアモルファス相とが混在したものとなっている。このため、繰返し記録特性は向上するものの、結晶化部に微細な結晶粒界が存在することになり、ノイズ発生の原因となっている。これは、記録再生波長が $780\text{nm}$ 程度のレーザ光を使用するCD-RW(Compact Disc Rewritable)等のように比較的低い記録密度を有する光記録媒体の記録特性には重大な悪影響を与えないが、波長 $680\text{nm}$ 以下のレーザ光を使用し、記録密度がCD-RWの約7倍であるDVD(Digital Versatile Disk)-RAMやDVD-RW、DVD+RW等の高密度記録を実現するうえでは障害となるものであった。また、繰返し記録特性においても問題が残っている。

【0009】特開平4-267192号公報に使用され

ている記録層の結晶化部分の構造は、一般的なアモルファス相から相分離した $\text{AgSbTe}_2$ とその他の相（安定相またはアモルファス相）との混相状態である。その他の相がアモルファス相である場合には、上記した特開平4-232779号公報に開示された光記録媒体の場合と同様な問題点があり、その他の相が安定結晶相である場合には、後述するように、良好な記録特性が得られないという課題がある。

【0010】また、特開平1-303643号公報で開示された光記録媒体では、単一な $\gamma$ 相が得られ、良好な繰返し特性が得られたとしているが、この $\gamma$ 相がどのような結晶構造をしているかについては言及しておらず、今後の高線速、高密度対応の記録媒体を実現する上で問題を有するものであった。

【0011】一方、特開2000-313170号公報で開示された光記録媒体ではCD-RWの8倍速記録までの高速記録について $\text{GeInSbTe}$ を実施例として特性が改善されることを示しているが、ここで開示されている組成、構造を持った光記録媒体でも更なる高線速記録、あるいは高密度記録に対しては十分とはいえない。

【0012】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、高線速高密度化に対応でき、繰返し特性と保存特性に優れた光記録媒体を提供することを目的とするものである。特に、DVD-ROM再生線速の1～5倍速の範囲で記録特性が良好な相変化光記録媒体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決するために、請求項1記載の発明では、結晶と非晶質の相変化により情報を記録することができる記録層を基板上に設けた光記録媒体において、該記録層を構成する相変化材料の結晶構造がX線回折において、格子間隔 $d$ （単位Å）の $2.14 \pm 0.03$ および $2.21 \pm 0.03$ の位置にその回折スペクトルが現れ、格子間隔 $d$ （単位Å）の $3.09 \pm 0.03$ 、 $1.75 \pm 0.03$ 、 $1.54 \pm 0.03$ 、 $1.37 \pm 0.03$ の少なくとも1つ以上のいずれかの位置にその回折スペクトルが現れる光記録媒体を最も主要な特徴とする。

【0014】請求項2記載の発明では、請求項1記載の光記録媒体において、該記録層を構成する記録材料がSbとTeを主成分とし、 $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Te})$ 比が0.72以上0.81未満であり、添加元素として少なくとも一種の元素を添加した構成元素からなる記録層である光記録媒体を主要な特徴とする。

【0015】請求項3記載の発明では、請求項2記載の光記録媒体において、添加元素が少なくともGeを含む光記録媒体を主要な特徴とする。

【0016】請求項4記載の発明では、請求項2記載の光記録媒体において、添加元素が少なくともAgを含む

光記録媒体を主要な特徴とする。

【0017】請求項5記載の発明では、請求項2記載の光記録媒体において、添加元素が少なくともGa、In、Al、Si、Dy、Mg、Caの中から選択された1種以上からなる光記録媒体を主要な特徴とする。

【0018】請求項6記載の発明では、請求項2記載の光記録媒体において、添加される元素の量は、全ての添加元素を合わせて、10at%以下の記録層である光記録媒体を主要な特徴とする。

【0019】請求項7記載の発明では、請求項1記載の光記録媒体において、相変化材料を熱分析により結晶化温度を測定したときに、結晶化を示す発熱反応のピークが1つのみ現れる光記録媒体を主要な特徴とする。

【0020】請求項8記載の発明では、請求項1記載の光記録媒体において、相変化材料の昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ での結晶化温度が $170^\circ\text{C}$ 以上 $210^\circ\text{C}$ 以下である光記録媒体を主要な特徴とする。

【0021】請求項9記載の発明では、請求項1記載の光記録媒体において、相変化材料の結晶化の活性化エネルギーが $2.5\text{eV}$ 以上である光記録媒体を主要な特徴とする。

【0022】請求項10記載の発明では、請求項1記載の光記録媒体において、相変化材料の融点が $535^\circ\text{C}$ 以上 $560^\circ\text{C}$ 以下である光記録媒体を主要な特徴とする。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明者らは、DVD-ROMと同容量同速度以上の高密度高速記録が可能で、繰返し記録特性が良好な光記録媒体を得るために鋭意検討した結果、結晶化した相変化材料のX線回折である決まった位置に回折スペクトルがあらわれる記録層を用いると、高密度高速記録可能で繰返し記録特性に優れた光記録媒体が得られることがわかった。

【0024】具体的には、高密度高速記録を実現するために、結晶化した相変化材料のX線回折において、格子間隔 $d$ （単位Å）の $2.14 \pm 0.03$ および $2.21 \pm 0.03$ の位置にその回折スペクトルが現れ、格子間隔 $d$ （単位Å）の $3.09 \pm 0.03$ 、 $1.75 \pm 0.03$ 、 $1.54 \pm 0.03$ 、 $1.37 \pm 0.03$ の少なくとも1つ以上のいずれかの位置にその回折スペクトルが現れる相変化材料を記録層に用いた。この回折スペクトルは、歪んだNaCl型構造として指数付けができる。本発明の相変化材料はSbとTeが組成的に主成分となっており、NaのサイトにSbが、ClのサイトにTeが位置した構造を有しているが、Sb量がTe量より多いため、TeのサイトにSbが入る乱れたすなわち秩序性が失われた構造となっている。一方、Sb、Te以外の元素は、Teと結合しやすいため、Teと結合する形で、SbサイトやTeサイトに入る。この結果、Sb-Te結合、Sb-Sb結合、Te-Te結合、Te-M結合（Mは他の原子）が生じ、X線等による局所構

造の解析からSb周囲の隣接原子結合距離は、Te周囲の隣接原子結合距離より長くなるために、局所的に歪んだ構造となる。この歪んだNaCl型構造をもつ相変材料を記録層に用いた光記録媒体がなぜ高密度高線速記録に適し、良好な繰り返し記録特性を示すかは解析中であるが、Teサイトに空孔がある規則的なNaCl型構造の場合は、記録によるガラス化のときに、その構造の短距離秩序性が、TeサイトがSbで埋められた歪んだNaCl型構造がガラス化して得られた構造の短距離秩序性より、その程度が低下するためガラス状態、すなわち記録状態が不安定になるものと思われる。

【0025】以上のX線回折スペクトルを示す相変材料を実現するためには、相変材料の主成分をSbとTeとし、Sb/(Sb+Te)比が0.72以上0.81未満とする必要があり、これに添加元素を加えてもよい。Sb/(Sb+Te)比が0.72未満では、結晶構造のX線回折において、格子間隔d(Å)の $2.14 \pm 0.03$ および $2.21 \pm 0.03$ の位置にその回折スペクトルは現れず、その中間の $d = 2.17$ Åの位置に回折スペクトルが1つ現れる。この回折スペクトルを示す相変材料を記録層に用いた光記録媒体は、DVD-ROMの1倍速では記録可能であるが、1倍速以上の高速記録では記録特性が悪くなる。また、Sb/(Sb+Te)比が0.81以上では、結晶構造のX線回折において、格子間隔d(Å) =  $2.14 \pm 0.03$ のスペクトルが短い方にずれる。この回折スペクトルを示す相変材料を記録層に用いた光記録媒体は、DVD-ROMの5倍速では記録可能であるが、DVD-ROMの1倍速での記録特性が悪い。これは、相変材料の結晶化速度が速すぎるため、記録線速が遅い1倍速では結晶化が進みすぎ、アモルファスマークの形成が困難になるためと思われる。

【0026】上記の相変材料は、添加元素としてGeを加えても良い。Geを加えた相変材料を用いた光記録媒体は、保存信頼性に優れている。また、上記の相変材料は、添加元素としてAgを加えても良い。Agを加えた相変材料を用いた光記録媒体は、再生光安定性に優れている。また、上記の相変材料は、添加元素として、Ga、In、Al、Si、Dy、Mg、Caを加えても良い。これらの元素を添加することにより、さらに高速記録に適した相変材料となる。これらの添加元素を組み合わせることで、さらに特性の良い相変材料を得ることもできる。しかし、全ての添加元素を合わせて10at%以上になると、相分離が起こるため繰り返し記録特性が悪くなるので、添加元素は10at%以内が好ましい。

【0027】上記の相変材料を一定の割合で昇温させ熱量を測定する熱分析法により結晶化温度を測定すると、結晶化を示す発熱反応のピークが1つのみ現れる。一方、添加元素を10at%以上にしたときは、発熱反

応のピークが2つ現れる。2つのピークが現れる相変材料は、結晶化温度が異なる2つの相が混在している。本発明の相変材料は単相であるため、相分離が起こらず、繰り返し記録特性が良好である。

【0028】また、昇温速度10℃/分での結晶化温度が170℃以上210℃以下である相変材料を記録層に用いた光記録媒体は、保存信頼性が良好であり、相変記録媒体では「初期化」と呼んでいる結晶化プロセスが容易であり、生産用の初期化装置で光記録媒体を均一に結晶化することができる。結晶化温度が170℃未満では保存信頼性が悪くなり、210℃を超えると初期化が困難になり、反射率むらがおこる。

【0029】相変材料の結晶化の活性化エネルギーは2.5eV以上が好ましい。活性化エネルギーを2.5eV以上にすることで、低温での結晶化が安定となるため、室温での保存寿命が長い。

【0030】相変材料の融点は535℃以上560℃以下であることが望ましい。融点が高すぎるとアモルファス化するのにより高いパワーが必要となり、感度が低下する。また、融点が535℃未満では本発明の相変材料と違う結晶構造のため、高密度高線速記録ができない。

【0031】次に本発明に用いた分析方法について説明する。X線回折は、X線の入射光源に銅のK $\alpha$ 線(波長 $\lambda = 1.54$ Å)を用い粉末X線回折法により行なった。本発明はこの分析法に限定されるものではなく、薄膜X線回折法によっても同様の結果が得られる。

【0032】結晶の回折の基本的なブラッグ(Bragg)の法則について説明する。図1に示す如く、物質にX線を照射すると、照射された物質中のすべての原子は入射X線と同じ波長のX線を散乱する。該X線を散乱する原子が規則正しい配列をした結晶構造をなしている場合は、結晶格子点にあたる各原子からの散乱X線が互いに干渉し、次式を満足する特定の方向 $\theta$ に回折を生じる。このとき、次の関係が成り立つ。

$$\text{ブラッグの反射条件} \quad 2d \sin \theta = n\lambda$$

d: 格子面の間隔、n: 反射の次数、 $\lambda$ : X線の波長

【0033】次に、本発明で結晶化温度を測定するのに用いた示差走査熱量測定(DSC)について説明する。DSCは、一定速度での昇温過程における試料と基準物質との熱挙動の差によって生じる温度差を、補償ヒーターを用いてただちに打ち消し、その際ヒーターに用いた電力を温度または時間の関数として測定する方法である。横軸に温度、縦軸に単位時間あたりに加えられる熱量をとる。アモルファスから結晶化する場合、エネルギーが低い安定な状態に変化するので、発熱反応によりエネルギーを放出する。基準物質との温度差を打ち消すために、補償ヒーターにより熱を加えることが必要になるので、結晶化するとDSC曲線では正の方向にピークがあらわれる。



【0034】次に本発明で融点を測定するのに用いた示差熱分析(DTA)について説明する。DTAは、一定速度での昇温過程における試料と基準物質との熱挙動の差によって生じる温度差を、温度または時間の関数として測定する方法である。すなわち、基準試料の温度は一定速度で昇温するが、試料が熱を吸収すると試料の温度は基準物質に対して昇温速度が遅れ、また試料が熱を発生すると昇温速度が増し、一時的に基準物質との間に温度差が生じる。試料が融解するときには試料は融解の潜熱を必要とし、熱を吸収する。そこで外から一定速度で熱が入ってくるかぎりでは、試料の温度上昇は融点で遅くなり基準物質に対して温度の差が大きくなっていく。それに伴い、温度差は負の側にずれる。したがって、DTA曲線で負の方向にピークがあらわれた温度が融点となる。

【0035】次に、結晶化の活性化エネルギーを求める方法について説明する。本発明では、昇温速度が5℃/分、10℃/分、20℃/分のときのDSC曲線を測定し、それぞれの結晶化温度を求めた。この結晶化温度をもとに、キッシンジャープロットにより、結晶化の活性化エネルギーを求めた。

キッシンジャーの式： $\ln(\alpha/T_0^2) = -E/RT_0 + C$

$\alpha = dT/dt$ ：加熱速度、 $T_0$  [K]：結晶化温度、 $E$ ：結晶化の活性化エネルギー、 $C$ ：定数

$\ln(\alpha/T_0^2)$ を $1/T_0$ に対しプロットするとその傾きとして活性化エネルギー $E$ が求まる。

【0036】次に、本発明を用いた具体的な記録媒体の構成を図面に基いて説明する。図2は、本発明の記録媒体の構成例を示すもので、基板1上に下部耐熱保護層2、記録層3、上部耐熱保護層4、反射放熱層5が設けられている。耐熱保護層は、必ずしも記録層3の両側に設ける必要はないが、基板1がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には、下部耐熱保護層2を設けることが望ましい。また上部耐熱保護層4と反射放熱層5の間に中間層を設けることもできる。この中間層により上部耐熱保護層4と反射放熱層5の間の化学的な反応等を抑えることができ、保存特性の改善につながる。さらに中間層に光学的な役割を持たせることで信号特性を改善することも可能である。これは特にDOW特性の改善に有効である。

【0037】基板1の材料は、通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂が好ましい。また、基板1の形状はディスク

状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0038】下部耐熱保護層2、及び、上部耐熱保護層4の材料としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの金属酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{ZrN}$ などの窒化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TaS}_4$ などの硫化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物が挙げられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでもよい。ただし、耐熱保護層の融点は記録層3の融点よりも高いことが必要であり、さらに、熱伝導率が高く、熱膨張係数が小さく、密着性が良いことも要求される。また、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

【0039】下部耐熱保護層2の膜厚としては20~300nm、好適には35~200nmとするのがよい。20nmよりも薄くなると、耐熱保護層としての機能が失われ、また、300nmよりも厚くなると界面剥離が生じやすくなる。

【0040】上部耐熱保護層4の膜厚としては5~100nmとするのがよい。5nmより薄いと基本的に層間のバリアとしての効果が低下し、好ましくない。100nmを超えると温度上昇による膜剥離、変形、放熱性の低下によりオーバーライト特性が悪くなる。

【0041】記録層3には、例えば、 $\text{Sb}$ と $\text{Te}$ を主成分とし、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 及び $\text{Si}$ の中から選ばれた少なくともひとつの元素を添加したものが用いられる。膜厚は、5~50nm、好ましくは10~30nmである。5nmより薄いと吸収能が低下し記録層3としての機能を果たさなくなる。50nmより厚いと、記録感度が低下し、膜剥離やクラックが生じやすくなる。

【0042】反射放熱層5の材料としては、 $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Pb}$ 等の金属を中心とした材料の単体、あるいは合金を用いることができる。必要に応じて、異なる金属、合金を複数積層しても良い。この層は、熱を効率的に逃がすことが重要であり、膜厚は30~300nm、好ましくは50~200nmが良い。膜厚が厚すぎると、放熱効率が良すぎて感度が悪くなり、薄すぎると感度は良いがオーバーライト特性が悪くなる。特性としては、熱伝導率が高く、高融点で保護層材料との密着性が良いこと等が要求される。

【0043】このような下部耐熱保護層2及び上部耐熱保護層4や反射放熱層5、また、記録層3は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。また、本発明

10

20

30

40

50

の光記録媒体は、これまで説明してきたような各種の層を有するものに限定されるものではなく、例えば反射放熱層5の上に有機保護膜を設けてもよく、また、それらを接着剤によって貼り合わせてもよい。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0045】[実施例1] X線回折の試料には、ディスク状のガラス基板にマグネトロンスパッタリング法により  $\text{Ag}1.0\text{In}5.0\text{Sb}67.5\text{Te}26.5$  (at%) を厚さ2000Å堆積させた。この試料を、口径  $1\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  のレーザーを用い、出力700mW、送り20μm、線速2m/sで回転させながら結晶化させた。

【0046】X線回折は、X線の入射光源に銅のKα線(波長 $\lambda=1.54\text{\AA}$ )を用い粉末X線回折法により行なった。図3に本発明の実施例1のX線回折スペクトルを示す。回折スペクトルのピークは、 $2\theta=28.9^\circ$ 、 $40.7^\circ$ 、 $42^\circ$ であった。

ブラッグの式  $2d\sin\theta=n\lambda$

d: 格子面の間隔、n: 反射の次数、 $\lambda$ : X線の波長より、それぞれのピークに対応する格子面の面間隔を計算すると、 $d=3.09$ 、 $2.21$ 、 $2.15\text{\AA}$ となる。

【0047】結晶化温度は、本実施例では示差走査熱量測定(DSC)により行なった。ディスク状のガラス基板にマグネトロンスパッタリング法により  $\text{Ag}1.0\text{In}5.0\text{Sb}67.5\text{Te}26.5$  (at%) を厚さ2000Å堆積させた試料を用い、DSCによりその結晶化温度を測定した。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で測定を行なった。

【0048】図4に本発明の実施例1のDSC曲線を示す。温度 $195.7^\circ\text{C}$ の位置に正の方向のピークが現れた。これは、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した場合、 $195.7^\circ\text{C}$ で結晶化が起きたことを示す。また、結晶化を示すピークが一つだったことから、この試料は単相であると考えられる。

【0049】また、昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ のときのDSC曲線を測定し、これより求められた結晶化温度を用いて、キッシンジャープロットを書き、結晶化の活性化エネルギーを求めたところ、 $2.5\text{eV}$ であった。

【0050】次に、同様の試料を用いて、融点測定を示差熱分析(DTA)により行なった。図5に本発明の実施例1のDTA曲線を示す。昇温速度は、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で測定を行なった。 $550^\circ\text{C}$ まで昇温したところ、重量変化(TG)は見られず、 $195^\circ\text{C}$ 付近で結晶化を示す発熱ピーク、 $546.7^\circ\text{C}$ で融解を示す吸熱ピークが現れた。

【0051】次に、同じ組成  $\text{Ag}1.0\text{In}5.0\text{Sb}$

$67.5\text{Te}26.5$  (at%) を記録層3に用いた光記録媒体を作製した。トラックピッチ $0.74\mu\text{m}$ 、溝深さ $400\text{\AA}$ 、厚さ $0.6\text{mm}$ 、直径 $120\text{mm}\phi$ のポリカーボネート基板を高温で脱水処理した後、マグネトロンスパッタリングにより、下部耐熱保護層2、記録層3、上部耐熱保護層4、反射放熱層5を順次製膜した。下部耐熱保護層2としては  $\text{ZnS-SiO}_2$  ターゲットを用い、膜厚 $70\text{nm}$ とした。記録層3は、 $\text{Ag}1.0\text{In}5.0\text{Sb}67.5\text{Te}26.5$  (at%) 組成比に合成した後に粉碎し焼結した合金ターゲットを用い、膜厚 $18\text{nm}$ とした。上部耐熱保護層4としては  $\text{ZnS-SiO}_2$  ターゲットを用い、膜厚 $18\text{nm}$ とした。反射放熱層5としてはAl合金を用い、膜厚 $140\text{nm}$ とした。さらに、反射放熱層5上にアクリル系紫外線硬化樹脂からなる有機保護膜をスピナーによって $5\sim10\mu\text{m}$ に塗布し、紫外線硬化させた。この面にさらに直径 $120\text{mm}\phi$ 、厚さ $0.6\text{mm}$ のポリカーボネートディスクを接着シートにより貼り合わせ、大口径レーザー照射により記録層3を初期結晶化して光記録媒体とした。初期結晶化後の反射率は全体に均一であり、反射率ムラは見られなかった。

【0052】光記録媒体の信号特性評価には、波長 $656\text{nm}$ 、NA0.65のピックアップを用いた。記録はパルス変調法を用い、記録データはEFM+変調方式により、記録密度 $0.267\mu\text{m}/\text{bit}$ 、記録線速 $11\text{m}/\text{s}$ とし、記録パワー、記録ストラテジはジッタが最小になるように最適化した。再生は全てパワー $0.7\text{mW}$ 、線速 $3.5\text{m}/\text{s}$ で行ない、data to clockジッタ(ここでは、 $\sigma$ を検出窓幅Twで規格化した値をジッタと呼ぶ)を測定した。初回記録のジッタが7.8%、オーバーライト1000回後のジッタが7.9%、 $80^\circ\text{C}$ 300時間保存後のジッタが7.8%であった。

【0053】[実施例2] 記録層3の組成を  $\text{Ge}3.0\text{Ga}3.0\text{Sb}70\text{Te}24$  (at%) とし、それ以外は実施例1と同様に行なった。図6に本発明の実施例2のX線回折スペクトルを示す。回折ピークは、 $2\theta=14.1^\circ$ 、 $28.8^\circ$ 、 $40.7^\circ$ 、 $42^\circ$ 、 $59.7^\circ$ に現れ、これらは面間隔 $d=6.27$ 、 $3.09$ 、 $2.21$ 、 $2.15$ 、 $1.55\text{\AA}$ からの反射によるものである。

【0054】図7に本発明の実施例2のDSC曲線を示す。発熱ピークは1つであり、結晶化温度は $189^\circ\text{C}$ である。キッシンジャープロットにより結晶化の活性化エネルギーを求めたところ、 $2.9\text{eV}$ であった。

【0055】図8に本発明の実施例2のさらに高温側まで測定したDSC曲線を示す。吸熱ピークは $544.2^\circ\text{C}$ に現れ、この材料の融点は $544.2^\circ\text{C}$ であった。

【0056】また、この記録層組成を用いた光記録媒体を作製し、信号特性を評価した。層構成および評価条件

は実施例1と同様に行なった。初期結晶化後の反射率は均一であり、反射率ムラは見られなかった。また、初回記録のジッタが7.4%、オーバーライト1000回後のジッタが7.6%、80℃300時間保存後のジッタが7.5%であった。

【0057】[実施例3]記録層3の組成をGe3.0Ca2.0Ga2.5Sb7.2Te20.5(at%)とし、それ以外は実施例1と同様に行なった。図9に本発明の実施例3のX線回折スペクトルを示す。回折ピークは、 $2\theta=28.7^\circ$ 、 $40.5^\circ$ 、 $41.9^\circ$ 、 $59.7^\circ$ に現れ、これらは面間隔 $d=3.11$ 、 $2.23$ 、 $2.15$ 、 $1.55\text{\AA}$ からの反射によるものである。

【0058】図10に本発明の実施例3のDSC曲線を示す。発熱ピークは1つであり、結晶化温度は183.3℃である。キッシンジャープロットにより結晶化の活性化エネルギーを求めたところ、 $2.9\text{eV}$ であった。図11に本発明の実施例3のDTA曲線を示す。吸熱ピークは544.8℃に現れ、この材料の融点は544.8℃であった。

【0059】また、この記録層組成を用いた光記録媒体を作製し、信号特性を評価した。層構成および評価条件は実施例1と同様に行なった。初期結晶化後の反射率は均一であり、反射率ムラは見られなかった。また、初回記録のジッタが7.7%、オーバーライト1000回後のジッタが7.9%、80℃300時間保存後のジッタ\*

\*が8.0%であった。

【0060】[実施例4]記録層3の組成をGe3.0Si4.0Sb7.4Te1.9(at%)とし、それ以外は実施例1と同様に行なった。図12に本発明の実施例4のX線回折スペクトルを示す。回折ピークは、 $2\theta=28.9^\circ$ 、 $40.4^\circ$ 、 $42.3^\circ$ に現れ、これらは面間隔 $d=3.09$ 、 $2.21$ 、 $2.13\text{\AA}$ からの反射によるものである。図13に本発明の実施例4のDSC曲線を示す。発熱ピークは1つであり、結晶化温度は195.7℃である。キッシンジャープロットにより結晶化の活性化エネルギーを求めたところ、 $2.8\text{eV}$ であった。図14に本発明の実施例4のDTA曲線を示す。吸熱ピークは540.9℃に現れ、この材料の融点は540.9℃であった。

【0061】また、この記録層組成を用いた光記録媒体を作製し、信号特性を評価した。層構成および評価条件は実施例1と同様に行なった。初期結晶化後の反射率は均一であり、反射率ムラは見られなかった。また、初回記録のジッタが7.7%、オーバーライト1000回後のジッタが7.9%、80℃300時間保存後のジッタが8.0%であった。

【0062】[実施例5~10]実施例1~4および記録層組成を変えた実施例5~10の記録層組成および熱分析結果を以下の表1に示した。

【0063】

【表1】

	相変換材料(at%)	Sb/(Sb+Te)	DSC 発熱ピーク	昇温速度10℃/分での 結晶化温度℃	活性化エネルギー [eV]	融点 [℃]
実施例1	Ag1.0In5.0Sb6.5Te26.5	0.72	1	185.7	2.5	543.7
実施例2	Ge3.0Ga3.0Sb7.0Te24	0.74	1	189.0	2.9	544.2
実施例3	Ge3.0Ca2.0Ga2.5Sb7.2Te20.5	0.78	1	183.3	2.9	544.8
実施例4	Ge3.0Si4.0Sb7.4Te1.9	0.80	1	195.7	2.8	540.9
実施例5	Ag2.5In4.0Sb6.8Te24.5	0.74	1	175.4	2.6	538.4
実施例6	Ag2.0Ga2.0Sb7.0Te26	0.73	1	172.8	2.5	542.0
実施例7	Ge2.0Ga4.0Sb7.0Te24	0.74	1	180.2	2.7	545.7
実施例8	Ge4.0Ga2.0In2.0Sb7.2Te20	0.78	1	175.6	2.8	542.2
実施例9	Ge4.0Al4.0Sb7.3Te19	0.79	1	185.3	2.7	550.1
実施例10	Ge4.0Dy2.0Ga2.0Sb7.0Te22	0.78	1	180.5	2.7	545.8
比較例1	Ag3.0In5.0Sb6.3Te29	0.68	1	215.0	2.7	540.3
比較例2	Ag5.0Ga3.0Sb8.0Te12	0.87	279.5, 137.9	1.0, 1.4		550, 620
比較例3	In4.0Ga8.0Sb6.8Te20	0.77	290, 190	1.2, 2.3		545, 610

【0064】光記録媒体の信号特性を以下の表2に示した。 ※【0065】

※40 【表2】

	相変化材料[at%]	記録線速 [m/s]	記録パワー [mW]	初回のシフト [nm]	オーバーライト1000回後 のシフト[nm]	保存特性シフト[nm]
実施例1	Ag1.0In5.0Sb67.5Te26.5	11	15	7.8	7.9	7.8
実施例2	Ge3.0Ga3.0Sb70Te24	11	15	7.4	7.8	7.5
実施例3	Ge3.0Ga2.0Ga2.5Sb72Te20.5	11	15	7.7	7.9	8.0
実施例4	Ge3.0Sb4.0Sb74Te19	11	15	7.3	7.4	7.5
実施例5	Ag3.5In4.0Sb68Te24.5	11	15	8.0	8.1	8.1
実施例6	Ag2.0Ga2.0Sb70Te26	11	15	7.8	7.8	7.7
実施例7	Ge2.0Ga4.0Sb70Te24	11	15	7.5	7.7	7.8
実施例8	Ge4.0Ga2.0Mg2.0Sb72Te20	11	15	7.7	7.7	7.8
実施例9	Ge4.0Al4.0Sb73Te19	11	15	7.5	7.8	7.8
実施例10	Ge4.0Dy2.0Ga2.0Sb70Te22	11	15	7.8	7.8	7.9
比較例1	Ag3.0In5.0Sb63Te29	11	15	記録不可	同左	-
比較例2	Ag5.0Ge3.0Sb80Te12	11	15	記録不可	同左	-
比較例3	In4.0Ga8.0Sb68Te20	11	15	7.8	記録不可	13.5

【0066】X線回折のピーク値を以下の表3に示す。 \*【表3】

【0067】

\*

	相変化材料[at%]	X線回折ピーク 2θ[°]						d[Å]			
		28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	
実施例1	Ag1.0In5.0Sb67.5Te26.5	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例2	Ge3.0Ga3.0Sb70Te24	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例3	Ge3.0Ga2.0Ga2.5Sb72Te20.5	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例4	Ge3.0Sb4.0Sb74Te19	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例5	Ag3.5In4.0Sb68Te24.5	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例6	Ag2.0Ga2.0Sb70Te26	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例7	Ge2.0Ga4.0Sb70Te24	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例8	Ge4.0Ga2.0Mg2.0Sb72Te20	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例9	Ge4.0Al4.0Sb73Te19	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
実施例10	Ge4.0Dy2.0Ga2.0Sb70Te22	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
比較例1	Ag3.0In5.0Sb63Te29	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
比較例2	Ag5.0Ge3.0Sb80Te12	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55
比較例3	In4.0Ga8.0Sb68Te20	28.8	41.4	42	59.6	69.2	71.1	3.10	2.21	2.18	1.55

【0068】これらの実施例に使用した記録材料は、X線回折において $d=2.14 \pm 0.03 \text{ Å}$ および $2.21 \pm 0.03 \text{ Å}$ のピークが必ず出ていることがわかった。また、使用した記録材料のSb/(Sb+Te)比は0.72~0.81の範囲内にあり、添加元素は全て合わせて10at%以下である。DSC曲線により求めた結晶化温度を示すピークは一つであり、単相になっていると思われる。また、この表には示していないが、再生光安定性を調べたところ、特にAgを添加した記録材料を用いた光記録媒体の再生光安定性が良かった。また、記録線速を3.5m/sで記録パワー、記録ストラテジを最適化し信号特性を評価したところ、全て良好であった。記録線速を17m/sで記録パワー、記録ストラテジを最適化し信号特性を評価したところ、良好であった。Ca、Ga、Mgを添加した実施例が特に良好な信号特性を示した。

【0069】これらの実施例の記録層3をもつ光記録媒体は信号特性も良好で初期結晶化後の反射率も均一であり、DVD-ROMの1倍速~5倍速の線速で使用すると思われるDVD+RWの次世代高速メディアに使用できる。

【0070】【比較例1】記録層組成をAg3.0In5.0Sb63Te29(at%)とし、それ以外は実施例1と同様に行なった。X線回折スペクトルは、 $2\theta \approx 50$

$\approx 28.8, 41.4, 59.6^\circ$ に現れ、これらは $d=3.10, 2.18, 1.55 \text{ Å}$ からの反射によるものである。結晶化温度は215℃、活性化エネルギーは2.7eV、融点は540.3℃であった。この材料を記録層に用いた光記録媒体を記録線速11m/sで記録パワー、記録ストラテジを調整したが記録することはできなかった。

【0071】【比較例2】記録層組成をAg5.0Ge3.0Sb80Te12(at%)とし、それ以外は実施例1と同様に行なった。X線回折スペクトルは、 $2\theta=23.7, 28.7, 40, 42.6, 69.2^\circ$ に現れ、これらは $d=3.74, 3.11, 2.26, 2.12, 1.36 \text{ Å}$ からの反射によるものである。結晶化温度は79.5、137.9℃、活性化エネルギーは1.0、1.4eV、融点は550、620℃であった。結晶化温度、融点を示すピークが2点現れていることから、結晶化温度および融点が違う2相になっていると思われる。この材料を記録層に用いた光記録媒体を記録線速11m/sで記録パワー、記録ストラテジを調整したが記録することはできなかった。

【0072】【比較例3】記録層組成をIn4.0Ga8.0Sb68Te20(at%)とし、それ以外は実施例1と同様に行なった。X線回折スペクトルは、 $2\theta \approx 23.6, 28.5, 40, 42, 47^\circ$ に現れ、こ

れらは $d=3.77$ 、 $3.12$ 、 $2.26$ 、 $2.15$ 、 $1.93$ Åからの反射によるものである。結晶化温度は $90$ 、 $190^{\circ}\text{C}$ 、活性化エネルギーは $1.2$ 、 $2.3\text{ eV}$ 、融点は $545$ 、 $610^{\circ}\text{C}$ であった。結晶化温度および融点が違う2相からなっていると思われる。この材料を記録層に用いた光記録媒体の初期ジッタは $7.8\%$ であったが、繰り返し記録することができなかった。また、 $80^{\circ}\text{C}$ 300時間後のジッタは上昇し $13.5\%$ であった。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1によれば、DVD-ROMの1倍速～5倍速に相当する記録線速 $3.5\text{ m/s}$ ～ $17.5\text{ m/s}$ 範囲内の記録に適した光記録媒体を提供することができる。

【0074】請求項2によれば、DVD-ROMの1倍速～5倍速に相当する記録線速 $3.5\text{ m/s}$ ～ $17.5\text{ m/s}$ 範囲内の記録に適した光記録媒体を提供することができる。

【0075】請求項3によれば、保存信頼性が良好な光記録媒体を提供することができる。

【0076】請求項4によれば、再生光安定性が良好な光記録媒体を提供することができる。

【0077】請求項5によれば、高速記録に適した光記録媒体を提供することができる。

【0078】請求項6によれば、繰り返し記録特性が良好な光記録媒体を提供することができる。

【0079】請求項7によれば、繰り返し記録特性が良好な光記録媒体を提供することができる。

【0080】請求項8によれば、保存信頼性が良好であり、かつ初期化が均一に行なえる光記録媒体を提供することができる。

【0081】請求項9によれば、保存信頼性が良好な光記録媒体を提供することができる。

【0082】請求項10によれば、高密度記録が可能で、繰り返し記録性に優れた光記録媒体を提供すること

10

ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ブラッグ(Bragg)の回折条件を表わす模式図である。

【図2】本発明の記録媒体の構成例を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例1のX線回折スペクトルを示す線図である。

【図4】本発明の実施例1のDSC曲線を示す線図である。

【図5】本発明の実施例1のDTA曲線を示す線図である。

【図6】本発明の実施例2のX線回折スペクトルを示す線図である。

【図7】本発明の実施例2のDSC曲線を示す線図である。

【図8】本発明の実施例2のさらに高温側まで測定したDSC曲線を示す線図である。

【図9】本発明の実施例3のX線回折スペクトルを示す線図である。

【図10】本発明の実施例3のDSC曲線を示す線図である。

【図11】本発明の実施例3のDTA曲線を示す線図である。

【図12】本発明の実施例4のX線回折スペクトルを示す線図である。

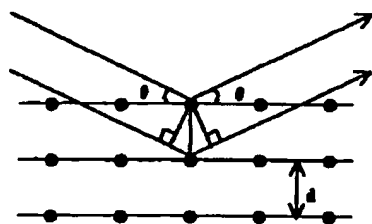
【図13】本発明の実施例4のDSC曲線を示す線図である。

【図14】本発明の実施例4のDTA曲線を示す線図である。

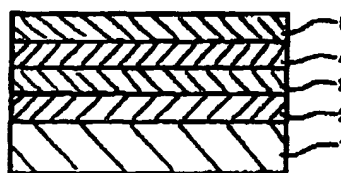
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部耐熱保護層
- 3 記録層
- 4 上部耐熱保護層
- 5 反射放熱層

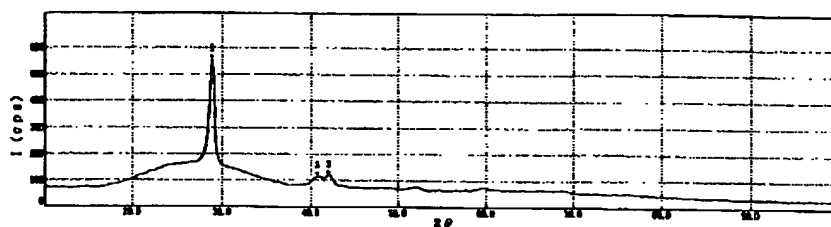
【図1】



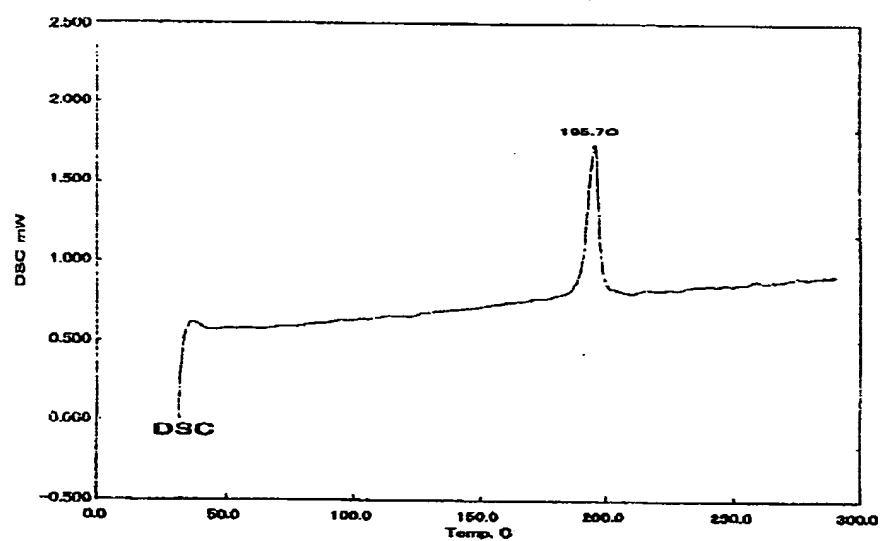
【図2】



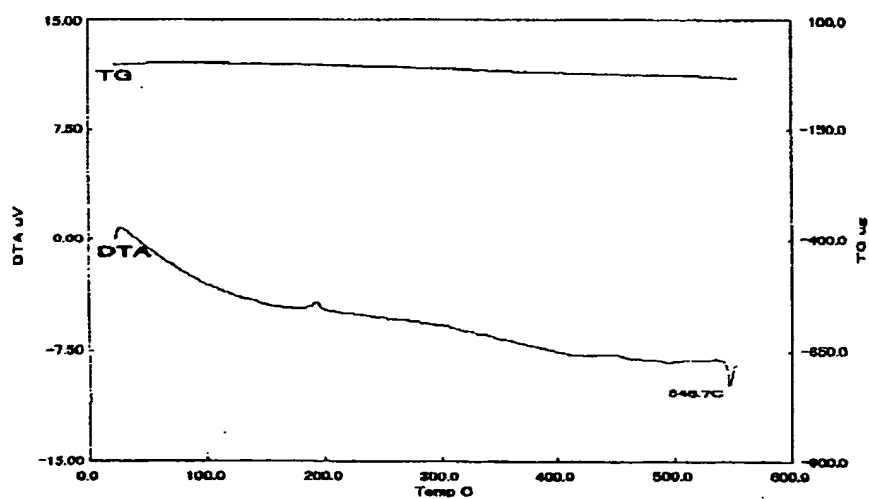
【図3】



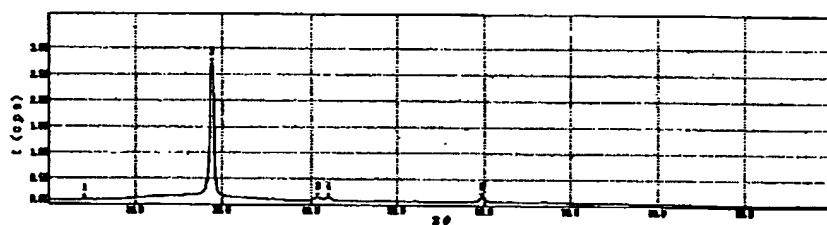
【図4】



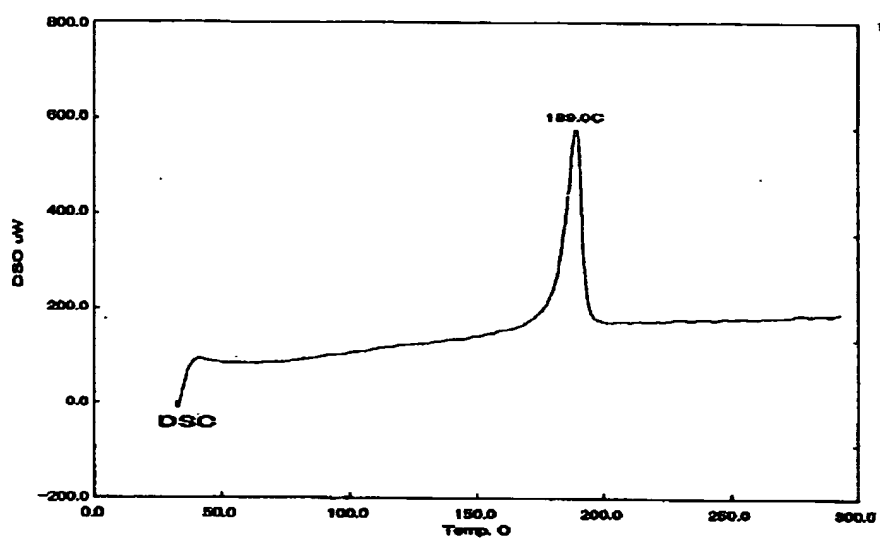
【図5】



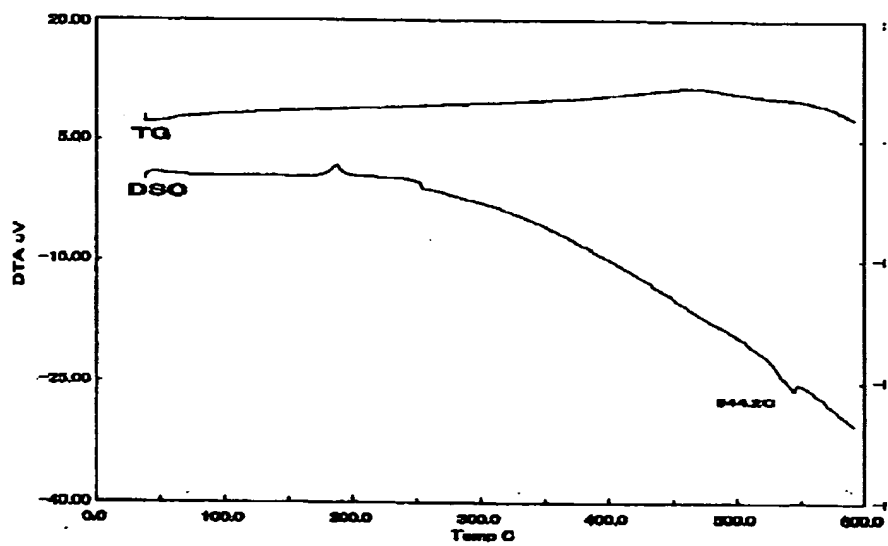
【図6】



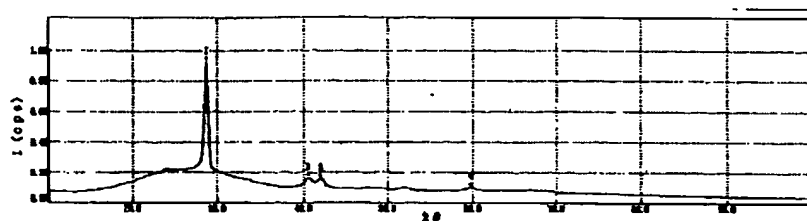
【図7】



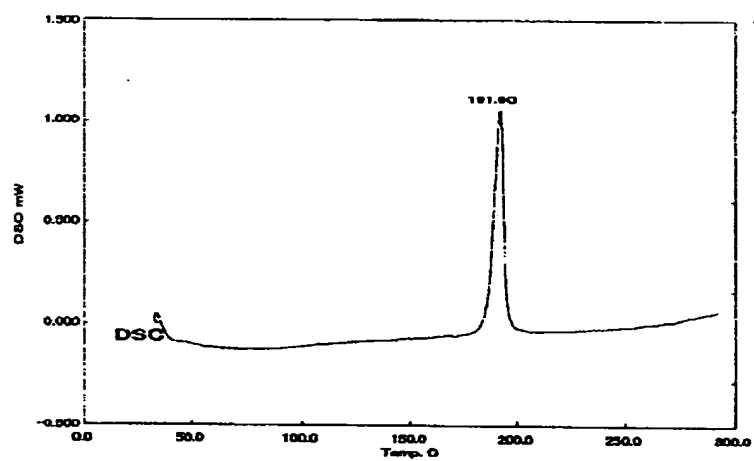
【図8】



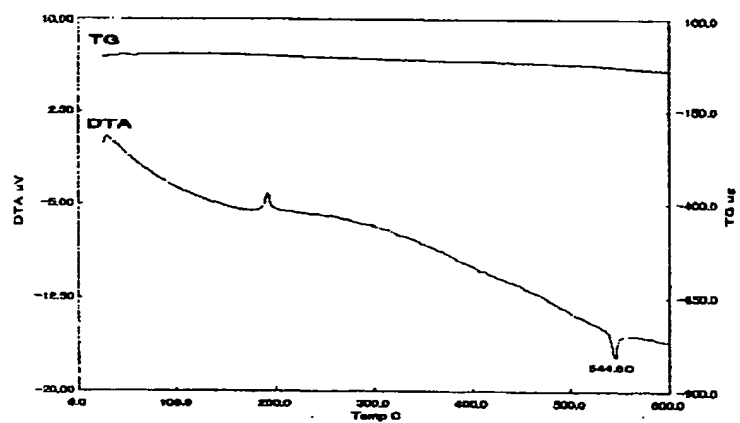
【図9】



【図10】

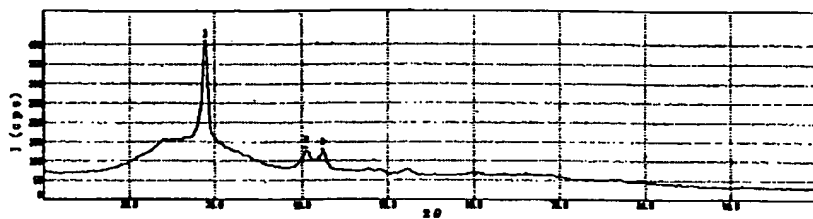


【図11】

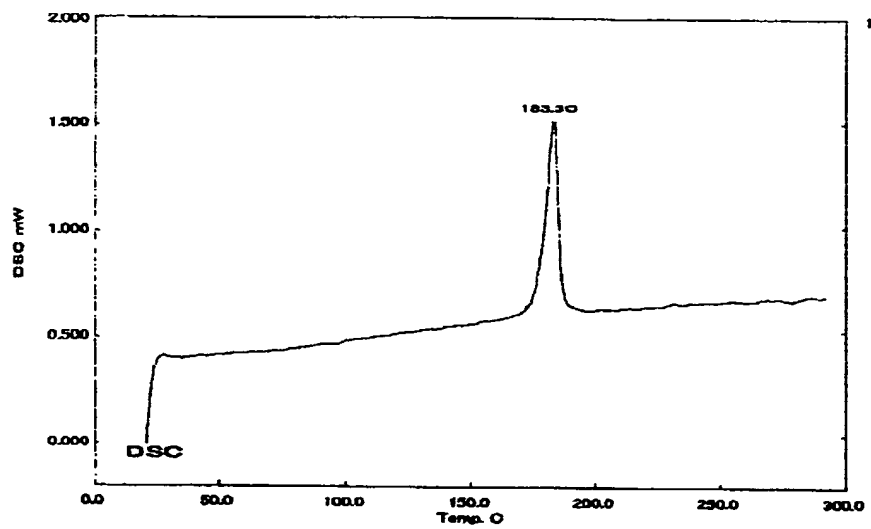




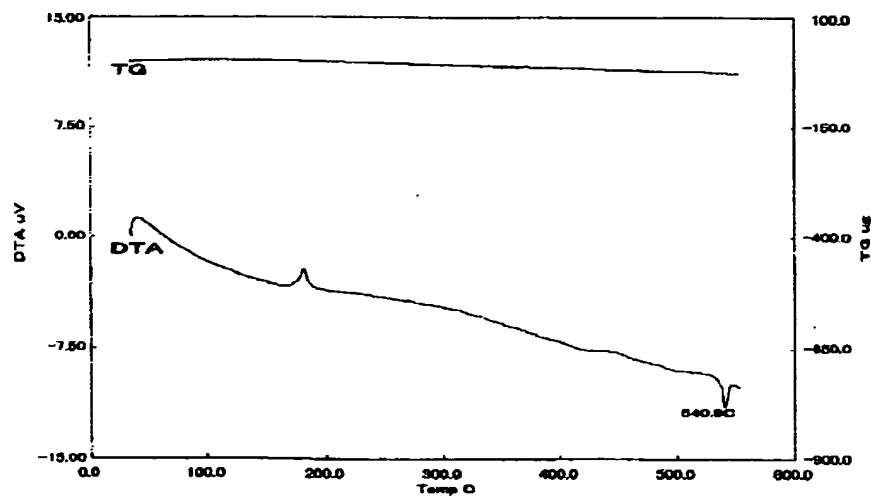
【図12】



【図13】



【図14】



## フロントページの続き

(72)発明者 針谷 真人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 鈴木 栄子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 議原 肇  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 三浦 裕司  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 水谷 未来  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 伊藤 和典  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 小名木 伸晃  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
Fターム(参考) 5D029 JA01 JB18 JC11 JC20

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the rewritable optical recording medium which performs informational record and playback by making the recording layer which irradiates a light beam and consists of a phase change ingredient produce an optical change in more detail about an optical recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] The so-called phase-change optical disk using transition between a crystal-amorphous interphase or a crystal-crystal phase is known as one of the optical recording media in which record of the information by laser beam exposure, playback, and elimination are possible. Over-writing by the single beam is possible for this disk, and in order that the optical system by the side of a drive may also be more simple and may end, it is applied as a record medium about computer relation, an image, and sound.

[0003] As an ingredient of this kind of optical recording medium, there are GeTe, GeTeSe, GeTeS, GeSeS, GeSeSb, GeAsSe, InTe, SeTe, SeAs, GeTe (Sn, Au, Pd), GeTeSeSb, GeTeSb, AgInSbTe, etc. Especially AgInSbTe is high sensitivity, has the description that the profile of an amorphous mark part is clear, and is developed as a recording layer for mark edge record (reference, such as JP,3-231889,A, JP,4-191089,A, JP,4-232779,A, JP,4-267192,A, JP,5-345478,A, and JP,6-166266,A).

[0004] Moreover, SbTe is used as a principal component and what has gamma-phase [ single ] with the record ingredient which added Ag, In, Ga, Si, etc. to this is known (JP,1-303643,A).

[0005] Moreover, the recording layer expressed with the proximate composition type of I-(III1-gammaVgamma) -VI2 mold is known [ III / I group element and ] by using VI as VI group element in I, using an III group element and V as V group element (JP,3-231889,A).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in such a recording layer, the problem was in the repeat recording characteristic.

[0007] Moreover, although improvement and high-speed record of an elimination ratio were attained when based on the recording layer currently used for the optical recording medium indicated by JP,4-191089,A, the technical problem was in the repeat recording characteristic.

[0008] Furthermore, the structure of the non-recorded part (crystallization part) of only the recording layer currently used for the optical recording medium indicated by JP,4-232779,A is that in which the stabilization phase (AgSbTe<sub>2</sub>) and the amorphous phase which exists in the perimeter of this stabilization phase were intermingled. For this reason, although a repetition recording characteristic improves, the detailed grain boundary will exist in the crystallization section, and it has become the cause of noise generating. Although this did not have a serious bad influence on the recording characteristic of the optical recording medium which has comparatively low recording density like CD-RW (Compact Disc Rewritable) which uses the laser beam whose record playback wavelength is about 780nm, when using a laser beam with a wavelength of 680nm or less and realizing high density record

of DVD(Digital Versatile Disk)-RAM whose recording density is about 7 times the CD-RW, DVD-RW, DVD+RW, etc., etc., it was a thing acting as a failure. Moreover, the problem remains also in the repetition recording characteristic.

[0009] The structure of the crystallization part of the recording layer currently used for JP,4-267192,A is in the mixed phase condition of AgSbTe<sub>2</sub> which carried out phase separation from the uniform amorphous phase, and other phases (a stabilization phase or amorphous phase). There is the trouble same when other phases are amorphous phases as the case of the optical recording medium indicated by above-mentioned JP,4-232779,A, and when other phases are stabilization crystal phases, the technical problem that a good recording characteristic is not acquired occurs so that it may mention later.

[0010] Moreover, although [ the optical recording medium indicated by JP,1-303643,A ] gamma-phase [ single ] was obtained and the good repetition property was acquired, it was what has a problem when not making reference about what kind of the crystal structure gamma-phase [ this ] is having but realizing future high linear velocity and the record medium corresponding to high density.

[0011] On the other hand, although the optical recording medium indicated by JP,2000-313170,A shows that a property is improved by making GeInSbTe into an example about the high-speed record to 8X record of CD-RW, to the further high linear velocity record or high density record, it cannot be said that it is enough with the presentation currently indicated here and an optical recording medium with structure.

[0012] This invention cancels the trouble of the above-mentioned conventional technique, can respond to high linear velocity densification, and aims at offering the optical recording medium excellent in the repetition property and the preservation property. Especially, a recording characteristic aims at offering a good phase change optical recording medium in [ of DVD-ROM playback linear velocity ] 1-5X.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the aforementioned technical problem, in invention according to claim 1 In a crystal and the optical recording medium which prepared on the substrate the recording layer which can record information by the amorphous phase change In an X diffraction, the diffraction spectrum appears [ the crystal structure of the phase change ingredient which constitutes this recording layer ] in the location of  $2.14 \times 0.03$  of a lattice spacing  $d$  (unit  $\text{\AA}$ ), and  $2.21 \times 0.03$ . It is characterized [ main ] by the optical recording medium with which the diffraction spectrum appears in the location of  $3.09 \times 0.03$  of a lattice spacing  $d$  (unit  $\text{\AA}$ ),  $1.75 \times 0.03$ ,  $1.54 \times 0.03$ , or  $1.37 \times$  at least one or more  $0.03$ .

[0014] In invention according to claim 2, in an optical recording medium according to claim 1, the record ingredient which constitutes this recording layer uses Sb and Te as a principal component, and Sb/(Sb+Te) ratio is less than [ 0.72 or more ] 0.81, and it is characterized [ main ] by the optical recording medium which is the recording layer which consists of a configuration element which added a kind of element at least as an alloying element.

[0015] In invention according to claim 3, it is characterized [ main ] by the optical recording medium with which an alloying element contains germanium at least in an optical recording medium according to claim 2.

[0016] In invention according to claim 4, it is characterized [ main ] by the optical recording medium with which an alloying element contains Ag at least in an optical recording medium according to claim 2.

[0017] In invention according to claim 5, it is characterized [ main ] by the optical recording medium with which an alloying element consists of one or more sorts chosen from Ga, In, aluminum, Si, Dy, Mg, and calcium at least in an optical recording medium according to claim 2.

[0018] In invention according to claim 6, in an optical recording medium according to claim 2, the amount of the element added sets all alloying elements, and is characterized [ main ] by the optical recording medium which is a recording layer not more than 10at%.

[0019] In invention according to claim 7, in an optical recording medium according to claim 1, when crystallization temperature is measured for a phase change ingredient by thermal analysis, the peak of the exothermic reaction which shows crystallization is characterized [ main ] by the optical recording

medium which appears one.

[0020] In invention according to claim 8, crystallization temperature for programming-rate/of 10 degrees C of a phase change ingredient is characterized [ main ] by 170-degree-C or more optical recording medium it is [ optical recording medium ] 210 degrees C or less in an optical recording medium according to claim 1.

[0021] In invention according to claim 9, it is characterized [ main ] by the optical recording medium whose activation energy of crystallization of a phase change ingredient is 2.5eV or more in an optical recording medium according to claim 1.

[0022] In invention according to claim 10, the melting point of a phase change ingredient is characterized [ main ] by 535-degree-C or more optical recording medium it is [ optical recording medium ] 560 degrees C or less in an optical recording medium according to claim 1.

[0023]

[Embodiment of the Invention] The high density high-speed record more than DVD-ROM and this capacity said rate was possible for this invention persons, when the recording layer by which a diffraction spectrum appears in the regular location which is the X diffraction of the crystallized phase change ingredient as a result of inquiring wholeheartedly, in order that a repeat recording characteristic may obtain a good optical recording medium was used, high density high-speed record was possible, and it turned out that the optical recording medium which is excellent in a repeat recording characteristic is obtained.

[0024] In the X diffraction of the phase change ingredient specifically crystallized in order to realize high density high-speed record The diffraction spectrum appears in the location of  $2.14 \pm 0.03$  of a lattice spacing  $d$  (unit  $\text{\AA}$ ), and  $2.21 \pm 0.03$ . The phase change ingredient with which the diffraction spectrum appears in the location of  $3.09 \pm 0.03$  of a lattice spacing  $d$  (unit  $\text{\AA}$ ),  $1.75 \pm 0.03$ ,  $1.54 \pm 0.03$ , or  $1.37 \pm 0.03$  at least one or more  $0.03$  was used for the recording layer. Indexing of this diffraction spectrum is possible as bent NaCl structure. Sb and Te serve as a principal component in presentation, and although the phase change ingredient of this invention has the structure to which Sb was located in the site of Na and Te was located in the site of Cl, since there are more amounts of Sb(s) than the amount of Te, it was confused, i.e., it has the structure where Sb goes into the site of Te and where order nature was lost. On the other hand, since it is easy to combine with Te, elements other than Sb and Te go into Sb site or Te site in the form combined with Te. Consequently, Sb-Te association, Sb-Sb association, Te-Te association, and Te-M association (M is other atoms) arise, and since it becomes longer than the contiguity atomic union distance of the perimeter of Te, the contiguity atomic union distance of the perimeter of Sb serves as structure distorted locally from the analysis of the partial structure by an X-ray etc. Although it is under analysis whether the optical recording medium which used the phase change ingredient with this bent NaCl structure for the recording layer fits high density quantity linear velocity record why, and a good repeat recording characteristic is shown When it is the regular NaCl structure which has a hole in Te site From the short-distance-order nature of the structure where the bent NaCl structure by which Te site was filled for the short-distance-order nature of the structure by Sb vitrified, and was obtained at the time of vitrification by record, since the extent falls, it is thought that a vitreous state, i.e., a record condition, becomes unstable.

[0025] In order to realize the phase change ingredient in which the above X diffraction spectrum is shown, the principal component of a phase change ingredient is set to Sb and Te, and Sb/(Sb+Te) ratio needs to carry out to less than [ 0.72 or more ] 0.81, and may add an alloying element to this. As for the diffraction spectrum, Sb/(Sb+Te) ratio does not appear in the X diffraction of the crystal structure in the location of  $2.14 \pm 0.03$  of lattice spacing  $d$  (A), and  $2.21 \pm 0.03$  less than in 0.72, but one diffraction spectrum appears in the middle location of  $d = 2.17 \text{\AA}$ . Although the optical recording medium which used for the recording layer the phase change ingredient in which this diffraction spectrum is shown is recordable in 1X of DVD-ROM, a recording characteristic worsens in high-speed record of 1X or more. Moreover, Sb/(Sb+Te) ratio shifts to the one where the spectrum of lattice spacing  $d(\text{\AA}) = 2.14 \pm 0.03$  is shorter in the X diffraction of the crystal structure or more in 0.81. Although the optical recording medium which used for the recording layer the phase change ingredient in which this diffraction

spectrum is shown is recordable in 5X of DVD-ROM, its 1X recording characteristic of DVD-ROM is bad. Since this has the too quick crystallization rate of a phase change ingredient, by 1X with slow record linear velocity, crystallization progresses too much and it is considered because formation of an amorphous mark becomes difficult.

[0026] The above-mentioned phase change ingredient may add germanium as an alloying element. The optical recording medium using the phase change ingredient which added germanium is excellent in preservation dependability. Moreover, the above-mentioned phase change ingredient may add Ag as an alloying element. The optical recording medium using the phase change ingredient which added Ag is excellent in playback light stability. Moreover, the above-mentioned phase change ingredient may add Ga, In, aluminum, Si, Dy, Mg, and calcium as an alloying element. By adding these elements, it becomes the phase change ingredient which fitted high-speed record further. By combining these alloying elements, a phase change ingredient with a still more sufficient property can also be obtained. However, if all alloying elements are set and it becomes more than 10at%, since phase separation happens and a repeat recording characteristic will worsen, as for an alloying element, less than [ 10at% ] is desirable.

[0027] If crystallization temperature is measured by the thermal analysis which is made to carry out the temperature up of the above-mentioned phase change ingredient at a fixed rate, and measures a heating value, one peak of the exothermic reaction which shows crystallization will appear. On the other hand, when an alloying element is carried out more than 10at%, two peaks of exothermic reaction appear. The phase whose phase change ingredient with which two peaks appear is two crystallization temperature is different from is intermingled. Since the phase change ingredient of this invention is single phase, phase separation does not happen but its repeat recording characteristic is good.

[0028] Moreover, the optical recording medium with which the crystallization temperature for programming-rate/of 10 degrees C used for the recording layer the phase change ingredient it is [ ingredient ] 170 degrees C or more 210 degrees C or less has good preservation dependability, and the crystallization process currently called "initialization" in the phase change record medium is easy for it, and it can crystallize an optical recording medium to homogeneity with the initialization equipment for production. If preservation dependability worsens [ crystallization temperature ] at less than 170 degrees C and it exceeds 210 degrees C, initialization will become difficult and reflection factor unevenness will start.

[0029] The activation energy of crystallization of a phase change ingredient has desirable 2.5eV or more. Since crystallization at low temperature becomes stable by setting activation energy to 2.5eV or more, the shelf life in a room temperature is long.

[0030] As for the melting point of a phase change ingredient, it is desirable that it is [ 535 degrees-C or more ] 560 degrees C or less. If the melting point is too high, high power will be needed making it amorphous, and sensibility will fall. Moreover, high density quantity linear velocity record cannot be performed for the crystal structure in which the melting point is different from the phase change ingredient of this invention at less than 535 degrees C.

[0031] Next, the analytical method used for this invention is explained. The X diffraction used copper K alpha rays (wavelength of  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) for the source of incident light of an X-ray, and performed them by powder X-ray diffractometry. This invention is not limited to this analysis method, and the same result is obtained also by the thin film X-ray diffraction method.

[0032] The principle of fundamental Bragg (Bragg) of the diffraction of a crystal is explained. If an X-ray is irradiated at the matter as shown in drawing 1, all the atoms in the irradiated matter will be scattered about in the X-ray of the same wavelength as an incidence X-ray. When the crystal structure to which the atom scattered about in this X-ray carried out the regular array is being made, the scattered X-rays from each atom which hits a crystal-lattice point interfere mutually, and produce diffraction in the specific direction theta with which are satisfied of a degree type. The following relation is realized at this time.

Bragg's reflective conditions  $2d \sin \theta = n\lambda$ : Spacing of a lattice plane, the degree of reflection, wavelength of  $\lambda$ : X-ray [0033] Next, the differential scanning calorimetry (DSC) used

for measuring crystallization temperature by this invention is explained. DSC is the approach of measuring the power which negated immediately the temperature gradient produced according to the difference of the heat behavior of the sample and primary standard in the temperature up process in constant speed using the compensation heater, and used it for the heater at that time as a function of temperature or time amount. The heating value which is applied to temperature at an axis of abscissa, and is applied to an axis of ordinate per unit time amount is taken. Since it changes to the stable condition that energy is low when crystallizing, since amorphous, energy is emitted by exothermic reaction. Since it is necessary to apply heat at a compensation heater in order to negate a temperature gradient with a primary standard, if it crystallizes, a peak will appear in a positive direction with a DSC curve.

[0034] Next, the differential thermal analysis (DTA) used for measuring the melting point by this invention is explained. DTA is the approach of measuring the temperature gradient produced according to the difference of the heat behavior of the sample and primary standard in the temperature up process in constant speed as a function of temperature or time amount. That is, although the temperature up of the temperature of an authentic sample is carried out with constant speed, if a sample absorbs heat, if a programming rate generates delay and a sample generates heat to a primary standard, the programming rate of temperature of a sample will increase and a temperature gradient will produce it between primary standards temporarily. When a sample dissolves, a sample needs the latent heat of fusion and absorbs heat. Then, as long as heat enters with constant speed from outside, the temperature rise of a sample becomes late with the melting point, and the difference of temperature becomes large to a primary standard. In connection with it, a temperature gradient shifts to a negative side. Therefore, the temperature from which the peak appeared in the negative direction by the DTA curve serves as the melting point.

[0035] Next, how to ask for the activation energy of crystallization is explained. In this invention, the DSC curve in case a programming rate is a part for part 20-degree-C/for part 10-degree-C/for 5-degree-C/was measured, and each crystallization temperature was searched for. Based on this crystallization temperature, it asked for the activation energy of crystallization by the Kissinger plot.

formula [ of Kissinger ]:  $-\ln(\alpha/T_0^2) = -E/RT_0 + C$   $\alpha = dT/dt$ : -- if  $\ln(\alpha/T_0^2)$  is plotted to a heating rate,  $T_0$ [K]:crystallization temperature, the activation energy of  $E$ :crystallization, and the  $C$ :constants  $1/T_0$ , activation energy  $E$  can be found as the inclination.

[0036] Next, the configuration of the concrete record medium using this invention is explained based on a drawing. Drawing 2 shows the example of a configuration of the record medium of this invention, and the lower heatproof protective layer 2, the recording layer 3, the up heatproof protective layer 4, and the reflective heat dissipation layer 5 are formed on the substrate 1. Although it is not necessary to necessarily prepare in the both sides of a recording layer 3, when a substrate 1 is an ingredient with low thermal resistance like polycarbonate resin, as for a heat-resistant protective layer, it is desirable to form the lower heatproof protective layer 2. Moreover, an interlayer can also be prepared between the up heatproof protective layer 4 and the reflective heat dissipation layer 5. The chemical reaction between the up heatproof protective layer 4 and the reflective heat dissipation layer 5 etc. can be suppressed by this interlayer, and it leads to an improvement of a preservation property. It is also possible to improve a signal property by furthermore giving an interlayer an optical role. Especially this is effective in an improvement of a DOW property.

[0037] The ingredient of a substrate 1 is glass, the ceramics, or resin, and a resin substrate is usually suitable for it in respect of a moldability and cost. As an example of representation of resin, although polycarbonate resin, acrylic resin, an epoxy resin, polystyrene resin, acrylonitrile styrene copolymer resin, polyethylene resin, polypropylene resin, silicone system resin, fluororesin, ABS plastics, urethane resin, etc. are mentioned, polycarbonate resin is desirable in respect of workability, an optical property, etc. Moreover, the configuration of a substrate 1 may have the shape of the shape of a disk, the shape of a card, and a sheet.

[0038] As an ingredient of the lower heatproof protective layer 2 and the up heatproof protective layer 4 SiO, SiO<sub>2</sub>, ZnO-SnO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Carbide, and diamond-like carbon or those

mixture, such as sulfides, such as nitrides, such as metallic oxides, such as  $ZrO_2$ ,  $Si_2N_4$ , and  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $BN$ ,  $ZrN$ ,  $ZnS$ ,  $In_2S_3$ , and  $Ta_2S_4$ ,  $SiC$  and  $TaC$ , and  $B_4C$ ,  $WC$ ,  $TiC$ , and  $ZrC$ , are mentioned. Although these ingredients can also be alone made into a protective layer, they are good also as each other mixture. Moreover, the impurity may be included if needed. However, the melting point of a heat-resistant protective layer needs to be higher than the melting point of a recording layer 3, its thermal conductivity is still higher, a coefficient of thermal expansion is small, and it is required that adhesion should also be good. Moreover, a protective layer can also be multilayered if needed.

[0039] As thickness of the lower heatproof protective layer 2, it is good to be suitably referred to [ 20-300nm ] as 35-200nm. If it becomes thinner than 20nm, the function as a heat-resistant protective layer will be lost, and if it becomes thicker than 300nm, it will become easy to produce interfacial peeling.

[0040] It is good to be referred to as 5-100nm as thickness of the up heatproof protective layer 4. If thinner than 5nm, the effectiveness as barrier between layers falls fundamentally, and it is not desirable. If it exceeds 100nm, an over-writing property will worsen by the fall of the film exfoliation by the temperature rise, deformation, and heat dissipation nature.

[0041] Sb and Te are used as a principal component and what added at least one element chosen from germanium, Ag, Ga, aluminum, In, Dy, Mg, calcium, and Si is used for a recording layer 3. 5-50nm of thickness is 10-30nm preferably. When thinner than 5nm, absorbing power falls and it stops achieving the function as a recording layer 3. If thicker than 50nm, record sensibility will fall and it will become easy to produce film exfoliation and a crack.

[0042] As an ingredient of the reflective heat dissipation layer 5, the simple substance of the ingredient centering on metals, such as aluminum, Au, Cu, Ag, Cr, Sn, Zn, In, Pd, Zr, Fe, Co, nickel, Si, germanium, Sb, Ta, W, Ti, and Pb, or an alloy can be used. Two or more laminatings of a different metal and a different alloy may be carried out if needed. It is important for this layer to miss heat efficiently, and 30-300nm 50-200nm of thickness is preferably good. Although heat dissipation effectiveness is too good when thickness is too thick, and it is highly sensitive when sensibility worsens and it is too thin, an over-writing property worsens. As a property, thermal conductivity is high and it is required in high-melting that adhesion with a protective layer ingredient should be good etc.

[0043] Such the lower heatproof protective layer 2, the up heatproof protective layer 4 and the reflective heat dissipation layer 5, and a recording layer 3 can be formed with various vapor growth, for example, vacuum evaporation technique, the sputtering method, a plasma-CVD method, an optical CVD method, the ion plating method, electron beam vacuum deposition, etc. Moreover, the optical recording medium of this invention is not limited to what has various kinds of layers which have so far been explained, and may prepare an organic protective coat on the reflective heat dissipation layer 5, for example, may stick them with adhesives.

[0044]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

[0045] The disk-like glass substrate was made to deposit  $Ag_{1.0}In_{5.0}Sb_{67.5}Te_{26.5}$  (at%) on the sample of a [example 1] X diffraction 2000Å in thickness by the magnetron sputtering method. It was made to crystallize, rotating this sample using aperture 1micrometerx100micrometer laser with the output of 700mW, delivery of 20 micrometers, and the linear velocity of 2m/s.

[0046] The X diffraction used copper K alpha rays (wavelength of  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) for the source of incident light of an X-ray, and performed them by powder X-ray diffractometry. The X diffraction spectrum of the example 1 of this invention is shown in drawing 3 . The peaks of a diffraction spectrum were  $2\theta = 28.9$  degree,  $40.7$  degrees, and  $42$  degrees.

Bragg's equation  $2d \sin \theta = n\lambda$ : If the spacing of the lattice plane corresponding to each peak is calculated, it will become  $d = 3.09$  and  $2.21$  or  $2.15\text{\AA}$  from spacing of a lattice plane, the degree of  $n$ :reflection, and the wavelength of  $\lambda$ :X-ray.

[0047] By this example, the differential scanning calorimetry (DSC) performed crystallization temperature. The crystallization temperature was measured by DSC using the sample on which  $Ag_{1.0}In_{5.0}Sb_{67.5}Te_{26.5}$  (at%) was made to deposit 2000Å in thickness by the magnetron sputtering method to the disk-like glass substrate. The programming rate was considered as a part for 10-degree-C/



and measured in N<sub>2</sub> ambient atmosphere.

[0048] The DSC curve of the example 1 of this invention is shown in drawing 4. The peak of a positive direction appeared in the location with a temperature of 195.7 degrees C. When the temperature up of this is carried out by part for 10-degree-C/, it shows that crystallization occurred at 195.7 degrees C. Moreover, since the number of the peaks which show crystallization was one, it is thought that this sample is single phase.

[0049] Moreover, it was 2.5eV, when the Kissinger plot was written and it asked for the activation energy of crystallization using the crystallization temperature which measured the DSC curve at the 5-degree-C time for part 20-degree-C/for /, and was searched for from this in the programming rate.

[0050] Next, differential thermal analysis (DTA) performed melting point measurement using the same sample. The DTA curve of the example 1 of this invention is shown in drawing 5. The programming rate was considered as a part for 10-degree-C/, and measured in N<sub>2</sub> ambient atmosphere. When the temperature up was carried out to 550 degrees C, weight change (TG) was not seen but the exothermic peak which shows crystallization near 195 degree C, and the endoergic peak which shows fusion at 546.7 degrees C appeared.

[0051] Next, the optical recording medium which used same presentation Ag<sub>1.0</sub>In<sub>5.0</sub>Sb<sub>67.5</sub>Te<sub>26.5</sub> (at%) for the recording layer 3 was produced. After carrying out dehydration processing of the polycarbonate substrate with 0.6mm [ in track pitch 0.74micrometer, the channel depth of 400A, and thickness ], and a diameter [ phi ] of 120mm at an elevated temperature, sequential film production of the lower heatproof protective layer 2, a recording layer 3, the up heatproof protective layer 4, and the reflective heat dissipation layer 5 was carried out by magnetron sputtering. It considered as 70nm of thickness, using ZnS-SiO<sub>2</sub> target as a lower heatproof protective layer 2. After compounding a recording layer 3 to an Ag<sub>1.0</sub>In<sub>5.0</sub>Sb<sub>67.5</sub>Te<sub>26.5</sub> (at%) presentation ratio, it was made into 18nm of thickness using the alloy target ground and sintered. It considered as 18nm of thickness, using ZnS-SiO<sub>2</sub> target as an up heatproof protective layer 4. It considered as 140nm of thickness, using aluminum alloy as a reflective heat dissipation layer 5. Furthermore, ultraviolet curing of the organic protective coat which consists of acrylic ultraviolet-rays hardening resin on the reflective heat dissipation layer 5 was applied and carried out to 5-10 micrometers by the spinner. To this field, diameter 120mmphi and a polycarbonate disk with a thickness of 0.6mm were crystallized with the adhesion sheet, the recording layer 3 was further, crystallized by lamination and the diameter laser radiation of macrostomia the first stage, and it considered as the optical recording medium. The reflection factor after initial crystallization is uniform to the whole, and reflection factor nonuniformity was not seen.

[0052] Pickup of the wavelength of 656nm and NA0.65 was used for the signal characterization of an optical recording medium. Record data made record the recording density of 0.267micrometers/bit, and record linear velocity 11 m/s by the EFM+ modulation technique using the pulse modulation method, and record power and record strategy were optimized so that a jitter might become min. All playbacks are performed by power 0.7mW and linear velocity 3.5 m/s, and it is data. to The clock jitter (here, the value which standardized sigma with the detection width of window Tw is called a jitter) was measured. For the jitter of first time record, the jitter after 1000 over-writing was [ the jitter after 80 degree-C 300 hour preservation ] 7.8% 7.9% 7.8%.

[0053] The presentation of the [example 2] recording layer 3 was set to germanium<sub>3.0</sub>Ga<sub>3.0</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>24</sub> (at%), and was performed like the example 1 except it. The X diffraction spectrum of the example 2 of this invention is shown in drawing 6. A diffraction peak appears in 2theta=14.1 degree, 28.8 degrees, 40.7 degrees, 42 degrees, and 59.7 degrees, and these are based on a spacing d= 6.27, 3.09 and 2.21, and reflection from 2.15 or 1.55A.

[0054] The DSC curve of the example 2 of this invention is shown in drawing 7. The number of exothermic peaks is one and crystallization temperature is 189 degrees C. It was 2.9eV when asked for the activation energy of crystallization by the Kissinger plot.

[0055] The DSC curve of the example 2 of this invention further measured to the elevated-temperature side is shown in drawing 8. The endoergic peak appeared in 544.2 degrees C, and the melting point of this ingredient was 544.2 degrees C.

[0056] Moreover, the optical recording medium using this recording layer presentation was produced, and the signal property was evaluated. Lamination and evaluation conditions were performed like the example 1. The reflection factor after initial crystallization is uniform, and reflection factor nonuniformity was not seen. Moreover, for the jitter of first time record, the jitter after 1000 over-writing was [ the jitter after 80 degree-C 300 hour preservation ] 7.5% 7.6% 7.4%.

[0057] The presentation of the [example 3] recording layer 3 was set to germanium3.0calcium2.0Ga2.5Sb72Te20.5 (at%), and was performed like the example 1 except it. The X diffraction spectrum of the example 3 of this invention is shown in drawing 9 . A diffraction peak appears in 2theta=28.7 degree, 40.5 degrees, 41.9 degrees, and 59.7 degrees, and these are based on a spacing  $d=3.11, 2.23$  and  $2.15$ , and reflection from  $1.55A$ .

[0058] The DSC curve of the example 3 of this invention is shown in drawing 10 . The number of exothermic peaks is one and crystallization temperature is 183.3 degrees C. It was 2.9eV when asked for the activation energy of crystallization by the Kissinger plot. The DTA curve of the example 3 of this invention is shown in drawing 11 . The endoergic peak appeared in 544.8 degrees C, and the melting point of this ingredient was 544.8 degrees C.

[0059] Moreover, the optical recording medium using this recording layer presentation was produced, and the signal property was evaluated. Lamination and evaluation conditions were performed like the example 1. The reflection factor after initial crystallization is uniform, and reflection factor nonuniformity was not seen. Moreover, for the jitter of first time record, the jitter after 1000 over-writing was [ the jitter after 80 degree-C 300 hour preservation ] 8.0% 7.9% 7.7%.

[0060] The presentation of the [example 4] recording layer 3 was set to germanium3.0Si4.0Sb74Te19 (at%), and was performed like the example 1 except it. The X diffraction spectrum of the example 4 of this invention is shown in drawing 12 . A diffraction peak appears in 2theta=28.9 degree, 40.4 degrees, and 42.3 degrees, and these are based on a spacing  $d=3.09$  and reflection from  $2.21$  or  $2.13A$ . The DSC curve of the example 4 of this invention is shown in drawing 13 . The number of exothermic peaks is one and crystallization temperature is 195.7 degrees C. It was 2.8eV when asked for the activation energy of crystallization by the Kissinger plot. The DTA curve of the example 4 of this invention is shown in drawing 14 . The endoergic peak appeared in 540.9 degrees C, and the melting point of this ingredient was 540.9 degrees C.

[0061] Moreover, the optical recording medium using this recording layer presentation was produced, and the signal property was evaluated. Lamination and evaluation conditions were performed like the example 1. The reflection factor after initial crystallization is uniform, and reflection factor nonuniformity was not seen. Moreover, for the jitter of first time record, the jitter after 1000 over-writing was [ the jitter after 80 degree-C 300 hour preservation ] 8.0% 7.9% 7.7%.

[0062] Recording layer presentation and thermal-analysis result of examples 5-10 of having changed the [examples 5-10] examples 1-4 and a recording layer presentation were shown in the following table 1.

[0063]

[Table 1]

	相変化材料[at%]	Sb/(Sb+Te)	DSC 発熱ピーク	昇温速度10°C/分での 結晶化温度[°C]	活性化エネルギー [eV]	融点 [°C]
実施例1	Ag1.0In5.0Sb67.5Te26.5	0.72	1	195.7	2.5	546.7
実施例2	Ge3.0Ga3.0Sb70Te24	0.74	1	189.0	2.9	544.2
実施例3	Ge3.0Ca2.0Ga2.5Sb72Te20.5	0.78	1	183.3	2.9	544.8
実施例4	Ge3.0Si4.0Sb74Te19	0.80	1	195.7	2.8	540.9
実施例5	Ag3.5In4.0Sb68Te24.5	0.74	1	175.4	2.6	538.4
実施例6	Ag2.0Ga2.0Sb70Te28	0.73	1	172.8	2.5	542.8
実施例7	Ge2.0Ca4.0Sb70Te24	0.74	1	180.2	2.7	545.7
実施例8	Ge4.0Ga2.0Mg2.0Sb72Te20	0.78	1	175.6	2.8	542.2
実施例9	Ge4.0Al4.0Sb73Te19	0.79	1	185.3	2.7	550.1
実施例10	Ge4.0Dy2.0Ga2.0Sb70Te22	0.78	1	180.5	2.7	545.8
比較例1	Ag3.0In5.0Sb63Te29	0.68	1	215.0	2.7	540.3
比較例2	Ag5.0Ge3.0Sb80Te12	0.87	2	79.5, 137.9	1.0, 1.4	550, 620
比較例3	In4.0Ga8.0Sb68Te20	0.77	2	90, 190	1.2, 2.3	545, 610

[0064] The signal property of an optical recording medium was shown in the following table 2.

[0065]

[Table 2]

	相変化材料[at%	記録線速 [m/s]	記録パワー [mW]	初回のシフト[%]	オーバーライト1000回後のシフト[%]	保存特性シフト[%]
実施例1	Ag1.0In5.0Sb67.5Te26.5	11	15	7.8	7.9	7.8
実施例2	Ge3.0Ga3.0Sb70Te24	11	15	7.4	7.6	7.5
実施例3	Ge3.0Ca2.0Ga2.5Sb72Te20.5	11	15	7.7	7.9	8.0
実施例4	Ge3.0Si4.0Sb74Te18	11	15	7.3	7.4	7.5
実施例5	Ag3.5In4.0Sb68Te24.5	11	15	8.0	8.1	8.1
実施例6	Ag2.0Ge2.0Sb70Te26	11	15	7.6	7.8	7.7
実施例7	Ge2.0Ca4.0Sb70Te24	11	15	7.5	7.7	7.6
実施例8	Ge4.0Ga2.0Mg2.0Sb72Te20	11	15	7.7	7.7	7.8
実施例9	Ge4.0Al4.0Sb73Te19	11	15	7.5	7.8	7.6
実施例10	Ge4.0Dy2.0Ga2.0Sb70Te22	11	15	7.8	7.8	7.9
比較例1	Ag3.0In5.0Sb63Te29	11	15	記録不可	同左	-
比較例2	Ag5.0Ge3.0Sb80Te12	11	15	記録不可	同左	-
比較例3	In4.0Ga8.0Sb68Te20	11	15	7.8	記録不可	13.5

[0066] The peak value of an X diffraction is shown in the following table 3.

[0067]

[Table 3]

	相変化材料[at%	X線回折ピーク							
		2θ[°]				d[Å]			
実施例1	Ag1.0In5.0Sb67.5Te26.5	28.9	40.7	42		3.08	2.21	2.15	
実施例2	Ge3.0Ga3.0Sb70Te24	14.1	28.8	40.7	42	59.7	3.27	3.08	2.21
実施例3	Ge3.0Ca2.0Ga2.5Sb72Te20.5	28.7	40.5	41.9	59.7		3.11	2.23	2.15
実施例4	Ge3.0Si4.0Sb74Te18	28.9	40.4	42.3			3.08	2.21	2.13
実施例5	Ag3.5In4.0Sb68Te24.5	28.9	40.8	41.9			3.08	2.22	2.15
実施例6	Ag2.0Ge2.0Sb70Te26	28.9	41.1	41.8			3.08	2.19	2.16
実施例7	Ge2.0Ca4.0Sb70Te24	28.8	41.1	42.1			3.1	2.2	2.15
実施例8	Ge4.0Ga2.0Mg2.0Sb72Te20	28.9	40.9	41.9	59.7		3.08	2.21	2.15
実施例9	Ge4.0Al4.0Sb73Te19	28.2	40.8	42.4			3.08	2.21	2.13
実施例10	Ge4.0Dy2.0Ga2.0Sb70Te22	28.8	40.7	41.9	51.7		3.1	2.21	2.16
比較例1	Ag3.0In5.0Sb63Te29	28.8	41.4	59.6			3.1	2.18	1.55
比較例2	Ag5.0Ge3.0Sb80Te12	23.7	28.7	40	42.8	69.2	3.74	3.11	2.26
比較例3	In4.0Ga8.0Sb68Te20	23.6	28.5	40	42	47	3.77	3.12	2.26

[0068] It turned out that the peak ( $d = 2.14 \times 0.03 \text{Å}$  and  $2.21 \times 0.03 \text{Å}$ ) has surely come out of the record ingredient used for these examples in an X diffraction. Moreover, Sb/(Sb+Te) ratio of the used record ingredient are within the limits of 0.72-0.81, and all alloying elements are set and are less than [ 10at% ]. It is thought that the number of the peaks which show the crystallization temperature searched for with the DSC curve is one, and they have become single phase. Moreover, although not shown in this table, when playback light stability was investigated, the playback light stability of the optical recording medium using the record ingredient which added Ag was good. Moreover, it was altogether good, when record power and record strategy were optimized for record linear velocity by 3.5 m/s and the signal property was evaluated. It was good, when record power and record strategy were optimized for record linear velocity in s in 17m /and the signal property was evaluated. The example which added calcium, Ga, and Mg showed the good signal property especially.

[0069] It can be used for the next-generation high-speed media of DVD+RW considered that the optical recording medium with the recording layer 3 of these examples of a signal property is also good, and the reflection factor after initial crystallization is also uniform, and it uses it with the linear velocity of 1X - 5X of DVD-ROM.

[0070] The [example 1 of comparison] recording layer presentation was set to Ag3.0In5.0Sb63Te29 (at%), and was performed like the example 1 except it. An X diffraction spectrum appears in

2theta=28.8 and 41.4 or 59.6 degrees, and these are based on  $d = 3.10$  and reflection from 2.18 or 1.55Å. Crystallization temperature was [ 2.7eV and the melting point of 215 degrees C and activation energy ] 540.3 degrees C. The optical recording medium which used this ingredient for the recording layer was unrecordable although record power and record strategy were adjusted with the record linear velocity of 11m/s.

[0071] The [example 2 of comparison] recording layer presentation was set to Ag<sub>5.0</sub>germanium<sub>3.0</sub>Sb<sub>80</sub>Te<sub>12</sub> (at%), and was performed like the example 1 except it. An X diffraction spectrum appears in 2theta=23.7, 28.7 and 40, and 42.6 or 69.2 degrees, and these are based on  $d = 3.74$ , 3.11 and 2.26, and reflection from 2.12 or 1.36Å. Crystallization temperature was [ 1.0 or 1.4eV and the melting point of 79.5 or 137.9 degrees C and activation energy ] 550 or 620 degrees C. Since two peaks which show crystallization temperature and the melting point have appeared, it is thought that it has two phases from which crystallization temperature and the melting point are different. The optical recording medium which used this ingredient for the recording layer was unrecordable although record power and record strategy were adjusted with the record linear velocity of 11m/s.

[0072] The [example 3 of comparison] recording layer presentation was set to In<sub>4.0</sub>Ga<sub>8.0</sub>Sb<sub>68</sub>Te<sub>20</sub> (at%), and was performed like the example 1 except it. An X diffraction spectrum appears in 2theta=23.6, 28.5 and 40, and 42 or 47 degrees, and these are based on  $d = 3.77$ , 3.12 and 2.26, and reflection from 2.15 or 1.93Å. Crystallization temperature was [ 1.2 or 2.3eV and the melting point of 90,190 degrees C and activation energy ] 545 or 610 degrees C. Since two peaks which show crystallization temperature and the melting point have appeared, it is thought that it consists of two phases from which crystallization temperature and the melting point are different. Although the initial jitter of an optical recording medium which used this ingredient for the recording layer was 7.8%, it was repeatedly unrecordable. Moreover, the jitter 300 hours after 80 degree C went up, and was 13.5%.

[0073]

[Effect of the Invention] As explained above, according to claim 1, the optical recording medium suitable for record of record linear velocity 3.5 m/s [ equivalent to 1X - 5X of DVD-ROM ] - 17.5 m/s within the limits can be offered.

[0074] According to claim 2, the optical recording medium suitable for record of record linear velocity 3.5 m/s [ equivalent to 1X - 5X of DVD-ROM ] - 17.5 m/s within the limits can be offered.

[0075] According to claim 3, preservation dependability can offer a good optical recording medium.

[0076] According to claim 4, playback light stability can offer a good optical recording medium.

[0077] According to claim 5, the optical recording medium suitable for high-speed record can be offered.

[0078] According to claim 6, a repeat recording characteristic can offer a good optical recording medium.

[0079] According to claim 7, a repeat recording characteristic can offer a good optical recording medium.

[0080] According to claim 8, preservation dependability is good and the optical recording medium which initialization can carry out to homogeneity can be offered.

[0081] According to claim 9, preservation dependability can offer a good optical recording medium.

[0082] According to claim 10, high density record is possible and the optical recording medium which is excellent in repeat recordability can be offered.

---

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**